# Über Abkömmlinge der Camphan-2-carbonsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinrich Hirschmann

aus Berlin

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1928

# Über Abkömmlinge der Camphan-2-carbonsäure

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinrich Hirschmann
aus Berlin

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1928

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 30. November 1928.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*.
Dekan.

Herrn *Heinrich Hirschmann* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 30. November 1928 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 30. November 1928 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

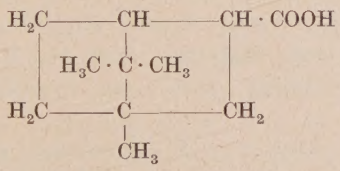
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XI, Fasciculus Sextus.

DEM
ANDENKEN MEINER LIEBEN MUTTER
GEWIDMET

## Zur Kenntnis der 2-Camphan-carbonsäure und der Camphan-ketone.

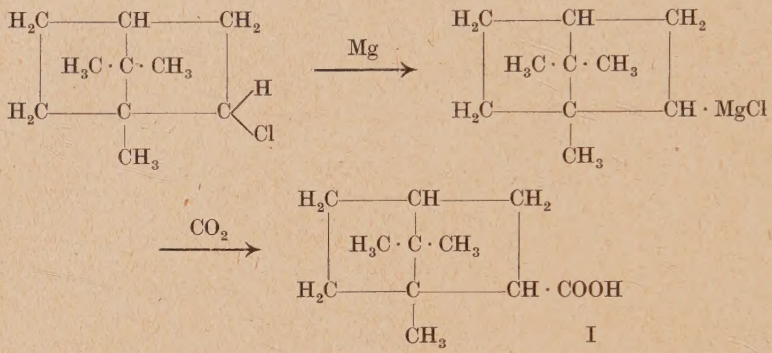
Die vorliegende Arbeit soll einen weiteren Beitrag zu den Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das optische Drehvermögen organischer Körper darstellen, und zwar insbesondere eine Ergänzung der s. Zt. von *H. Rupe* und *E. Kopp*[1]) in unserem Laboratorium durchgeführten Untersuchungen über optisch aktive Ketone aus der Camphan-3-carbonsäure[2]):



[1]) *E. Kopp*, A. **440**, 231 (1924).

[2]) Vergl. für die Bezeichnung *Beilstein* (4. Aufl.) Bd. V, 93, und *Aschan*, Chemie der alicyclischen Verbdgn. (Braunschweig 1905) S. 947.

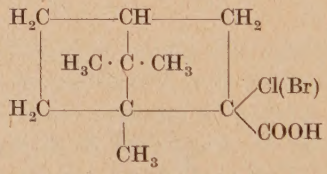
Als Ausgangsmaterial diente uns die Camphan-2-carbonsäure, zu deren Darstellung wir Bornylchlorid (auch Pinen-hydrochlorid, Pinen-chlorhydrat oder „künstlicher Campher" genannt) benützten, das nach der Vorschrift von *J. Houben*[1]) über die entsprechende *Grignard*-Verbindung in die vom gleichen Autor erstmals dargestellte Säure (von ihm auch Hydropinencarbonsäure genannt) übergeführt wurde:




I

Die Ausbeuten nach diesem Verfahren waren indessen sehr mangelhafte. *Houben* gibt eine Ausbeute von 40% an, während wir auch bei noch so sorgfältigem Arbeiten nie über 25% hinausgelangten. Die erste Aufgabe bestand daher in der Ausarbeitung eines Verfahrens, nach welchem die Camphan-2-carbonsäure in befriedigender Ausbeute erhalten werden konnte. Dies gelang uns tatsächlich durch Modifizierung des *Houben*'schen Verfahrens in der im experimentellen Teil eingehend beschriebenen Weise.

Wir versuchten nun zuerst, durch Chlorierung oder Bromierung zu einem $\alpha$-halogenierten Substitutionsprodukt von der Formel:

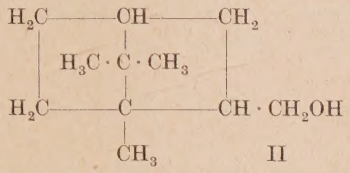



zu gelangen, welches sich unter Umständen in synthetischer Hinsicht als brauchbar hätte erweisen dürfen. Leider verliefen alle derartigen Versuche ergebnislos; die Säure sowohl als auch ihre Derivate zeigten sich so empfindlich gegen Halogen, dass bei der Aufarbeitung unter Halogenwasserstoffabspaltung stets nur harzige Produkte erhalten wurden.

Es wurde auch versucht — im Anschluss an die zahlreichen aus unserem Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten über die Darstellung optisch aktiver primärer Alkohole — durch Reduktion des bereits

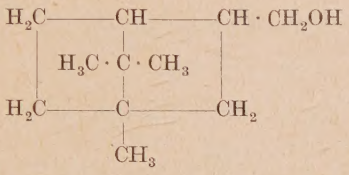
[1]) B. **38**, 3796 (1905).

bekannten Äthylesters der Camphan-carbonsäure zum entsprechenden primären Alkohol, dem Camphan-2-carbinol oder α-Camphan-carbinol zu gelangen:



II

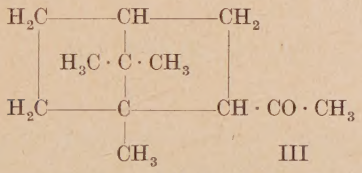
Während *H. Rupe* und *J. Brin*[1]) dieselbe Reduktion zum entsprechenden Isomeren, dem β-Camphan-carbinol:



in guter Ausbeute gelang, erhielten wir den gesuchten Körper auf diesem Wege nur in einer Ausbeute von 12—15%. Der Rest des Esters wurde stets vollständig verseift. — Ganz ergebnislos erwies sich die Reduktion des Amides der Camphan-carbonsäure, welches auffallenderweise eine ausserordentliche Beständigkeit zeigte, indem es in der stark alkalischen und heissen Lösung nicht verseift wurde. Es konnte zu 80% wieder zurückgewonnen werden.

Das in geringer Menge gewonnene α-Carbinol gab mit p-Nitrobenzoylchlorid einen schön krystallisierenden p-Nitrobenzoylester.

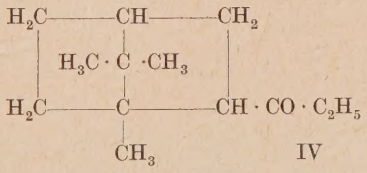
Ausgehend von dem Chlorid der Säure kamen wir zu den beiden Ketonen:



III

Camphan-2-methylketon bezw. 2-Acetyl-camphan

und



IV

Camphan-2-äthylketon bezw. 2-Propionyl-camphan,

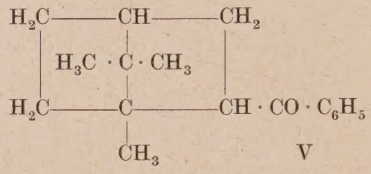
die beide durch sehr gut krystallisierende Semicarbazone und Oxime charakterisiert werden konnten. Zur Darstellung dieser beiden Ketone benützten wir die entsprechenden Zinkalkyle, die beim Arbeiten in geeignetem Lösungsmittel befriedigende Ausbeuten ergaben. Bestätigt wurden auch hier die Beobachtungen von *H. Rupe* und *E. Kopp*[2]) und neuerdings von *H. Rupe* und *K. Schaefer*[3]), wonach das Lösungsmittel einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Ketonausbeute

[1]) Helv. **7**, 550 (1924). [2]) A. **440**, 231 (1924).
[3]) Helv. **11**, 468 (1928).

ausübt. In absolutem Benzol wurde stets eine beinahe vollständige Umsetzung zu Methylketon festgestellt, während beim Arbeiten in ätherischer Lösung die Bildung eines hochmolekularen Kondensationsproduktes begünstigt wurde. Weniger vorteilhaft lagen die Verhältnisse beim Äthylketon, dessen Bildung auch in Benzollösung nur eine unvollständige war.

Eingehend untersucht wurde das stark optisch aktive Methylketon.

Aus dem Chlorid der Säure konnte nach *Friedel-Crafts* mit Aluminiumchlorid auch das Camphan-2-phenylketon bezw. Benzoyl-camphan:



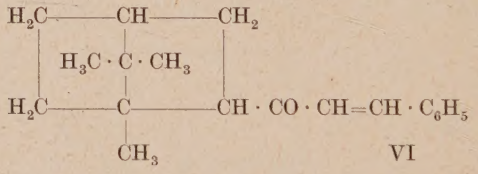
V

dargestellt werden.

Ungewöhnliches Verhalten zeigte das Methylketon Halogen gegenüber; die zahlreich durchgeführten Versuche zur Darstellung eines einheitlich substituierten Halogenderivates verliefen alle ergebnislos.

Erwähnt sei auch, dass es nicht gelang, das Oxim des Methylketons durch Reduktion in das entsprechende primäre Amin überzuführen. Die in wässrig-alkoholischer Lösung durchgeführte Reduktion mit Nickelkatalysator verlief unter Abspaltung von Ammoniak und Rückbildung von Keton.

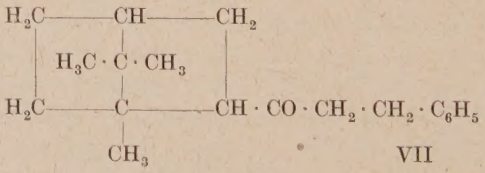
Benzalketon:



VI

Während *Rupe* und *Kopp*[1]) die isomere Verbindung schon durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge als Kondensationsmittel erhielten, gelang hier die Wasserabspaltung erst mit trockenem Salzsäuregas. Der Körper wurde so in guter Ausbeute erhalten.

Optisch untersucht wurde auch die hydrierte Verbindung, das Benzyl-2-acetyl-camphan:

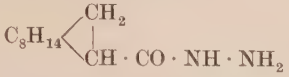


VII

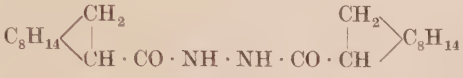
[1]) A. a. O.

das ohne Schwierigkeiten durch Reduktion der Benzalverbindung mit Nickelkatalysator erhalten werden konnte.

Ergebnislos verliefen alle Versuche, ein primäres Säurehydrazid der Camphan-carbonsäure darzustellen:



Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Chlorid der Säure ergab stets ein sehr schön krystallisierendes sekundäres Hydrazid, welches der Formel:



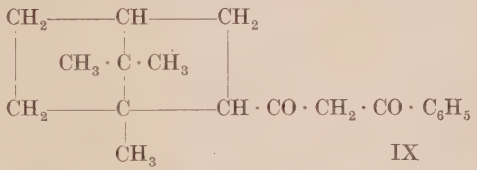
VIII

entsprach.

Die Versuche zur Darstellung einer Oxysäure aus dem Acetylcamphan mit Zink und Monobromessigsäure-ester zeitigten ebenfalls ein negatives Resultat. Neben unverbrauchtem Keton wurden stets nur harzige Produkte erhalten.

Eigentümlicherweise verlief die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Methylketon ergebnislos. Zwar fand eine Reaktion statt, aber einheitliche Verbindungen konnten nicht gefasst werden. Mit anderen Magnesium-organischen Verbindungen wurden bisher noch keine Versuche angestellt.

Es war möglich, aus dem Methylketon mit Benzoesäure-ester unter Verwendung von Natriumamid ein 1,3-Diketon, das Benzoyl-2-camphanyl-methan, allerdings in geringer Ausbeute, darzustellen.



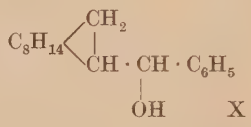
IX

Dagegen gelang nicht die Gewinnung eines Acetylen-carbinoles aus dem Keton mit Acetylen und Natriumamid.

Ein in sterischer Hinsicht sehr interessantes Ergebnis zeitigte die Oxydation des Methylketons mit Hypobromit. Unter Bildung von Bromoform entstand eine Camphan-carbonsäure, die sich von der zuerst aus Bornylchlorid dargestellten durch einen um $10^0$ höheren Schmelzpunkt und eine fast 4 mal stärkere Drehung unterschied. Das gleiche Verhalten in optischer Hinsicht zeigten auch die beiden Methylester. Der Versuch, mehrfach wiederholt, ergab stets dasselbe Ergebnis. Die beiden p-Toluidinderivate haben dagegen denselben Schmelzpunkt.

Ein für die Zukunft nicht unwichtiger Versuch wurde von uns noch durchgeführt, um festzustellen, in wie weit Bornylchlorid für

*Grignard*-Synthesen zur Darstellung optisch aktiver Verbindungen zu benützen sei. Seit mehr als 10 Jahren wird in unserem Laboratorium nach optisch aktiven, reaktionsfähigen Halogeniden gefahndet, und trotz einer grossen Reihe von synthetisch dargestellten optisch aktiven Alkoholen lieferte keiner ein Halogenderivat, das nach dieser Richtung hin vollkommen befriedigen konnte[1]). Dagegen scheint nun wirklich das Bornylchlorid zu diesem Zwecke verwendbar zu sein, denn wir erhielten mit seiner Magnesiumverbindung und Benzaldehyd einen neuen Körper, der sehr wahrscheinlich ein sekundärer Alkohol, das 2-Camphanphenyl-carbinol:

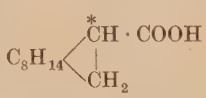
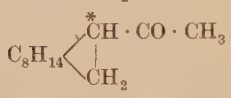


ist.

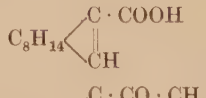
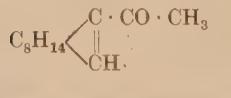
Diese Versuche sollen jetzt in grösserem Masstabe wiederholt werden.

## Optischer Teil.

Bei der Untersuchung der Rotationsdispersion der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen wurden einige Tatsachen festgestellt, die nicht ohne Interesse sind. Der Schwerpunkt der Arbeit lag zuerst auf der Darstellung der Alkylketone, Formel III und IV. Es zeigte sich, dass diese eine bedeutend stärkere Drehung besitzen, als die Ausgangsmaterialien, d. h. als die Camphan-2-carbonsäure selbst, die eine sehr schwache Drehung hat. Der Ersatz der Carboxylgruppe durch die Acetylgruppe bedingt hier eine bedeutende Erhöhung der spezifischen Drehung. Das scheint nicht in allen Fällen so zu sein. Bei der Darstellung der isomeren Camphan-3-ketone aus der entsprechenden Säure fand *Kopp*[2]) folgendes:

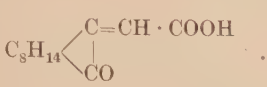
| | | $[\alpha]_D$ |
|---|---|---|
|  | . . . . . | 56,00° |
|  | (2 Formen) | 9,89° 82,14° |

und bei den analogen Verbindungen aus der Bornylenreihe:

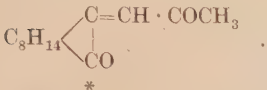
| | | |
|---|---|---|
|  | . . . . . | 147,54° (i. Benzol) |
|  | . . . . . | 148,66° (o. Lösungsmittel) |

[1]) Vergl. zahlreiche Abhandlungen in Helv. und in Liebig's Annalen.
[2]) A. **440**, 218 (1924).

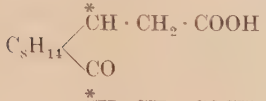
Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den von *H. Rupe, M. Werder* und *K. Takagi*[1]) näher untersuchten Camphoryliden- und Camphoryl-verbindungen:



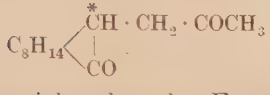
$[\alpha]_D$ . . . . . 182,29° (i. Benzol)



. . . . . 186,6° (i. Benzol)



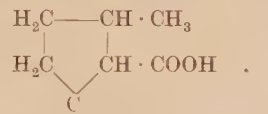
. . . . . 38,06° (i. Benzol)



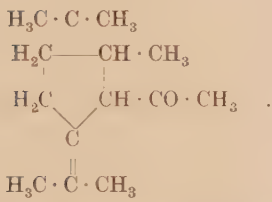
. . . . . 60,73° (i. Benzol)

Man sieht also, der Ersatz von Carboxyl durch Acetyl hat bei den ungesättigten Säuren nur ganz geringen Einfluss und bei den gesättigten einen sehr grossen.

Diese Tatsache fand neuerdings eine weitere Bestätigung in der Arbeit von *H. Rupe* und *K. Schaefer*[2]), worin bei der Pulegensäure und dem daraus dargestellten Pulegyl-methyl-keton dasselbe Verhalten festgestellt werden konnte. Die spezifischen Drehungen waren folgende[3]):



. . . . . 48,18°



. . . . . 40,48°

Bei der Überführung einer ungesättigten Säure in das Methylketon findet praktisch eine nur sehr unbedeutende Veränderung der Drehung statt, beim Übergang einer gesättigten Säure aber in ein Keton ändert sich die Drehung sehr stark. Das rührt daher, dass bei der Hydrierung der Säure ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird, auf welches die Ketogruppe stark einwirkt, viel stärker als die Carboxylgruppe selbst, während in den ungesättigten Ketonen der asymmetrische Komplex in der Regel schon so weit entfernt ist, dass ein Einfluss nicht mehr stattfindet.

[1]) Helv. **I**, 317 (1918).

[2]) Helv. **II**, 467—69 (1928).

[3]) Der Fall liegt insofern etwas komplizierter, da hier 2 asymmetrische Kohlenstoffatome nebeneinander liegen, in 2 und in 3.

Ersatz der Methylgruppe im Keton durch die Phenylgruppe. Formel V, bedeutet, wie das schon so oft festgestellt worden ist, eine Verminderung des Drehvermögens.

Die Konstanten des Benzal-acetyl-camphans, Formel VI, liegen an der Grenze der anomalen Rotationsdispersion. Doch bei diesen sehr schwachen Drehungen ist dies nicht leicht festzustellen, obgleich der Fall auch schon dagewesen ist. Sobald aber die Doppelbindung hydriert wird, verschwindet jede Anomalität. Dagegen findet hier eine Umkehrung des Vorzeichens statt, indem das Benzylderivat fast gleich stark dreht wie die Benzalverbindung, aber mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Konstanten des Benzalderivates stimmen weitgehend überein mit denen der Camphan-carbonsäure (auf gewöhnlichem Wege aus dem Bornylchlorid dargestellt). Man kann sagen, das Benzylderivat habe wieder die normale l-Drehung, während das Benzal-acetyl-camphan mit seiner d-Drehung aus der Reihe herausfällt. — Ebenso ist das Phenylketon rechtsdrehend.

Das bemerkenswerteste Resultat dieser Arbeit bedeutet die Bildung einer isomeren zweiten Säure bei der Oxydation des Methylketons mit Natriumhypobromit. Diese neue Säure schmilzt 10° höher als die aus dem Bornylchlorid dargestellte und besitzt eine spezifische Drehung, welche für die D-Linie gerade 4 mal stärker ist als die Drehung der schon bekannten Säure. Der Methylester der neuen Säure dreht doppelt so stark. Auch haben beide Säuren und Ester verschiedene Konstanten der Rotationsdispersion:

| | $\lambda_\alpha$ | $\lambda_0^2$ | P. R. D. |
|---|---|---|---|
| Säure I (aus Bornylchlorid) . . | 550,4 | 0,1238 | 193 |
| Säure II (aus Methylketon) . . | 613,7 | 0,0715 | 164 |
| Ester I . . . . . | 627,4 | 0,0619 | 156 |
| Ester II . . . . . | 639,6 | 0,0353 | 120 |

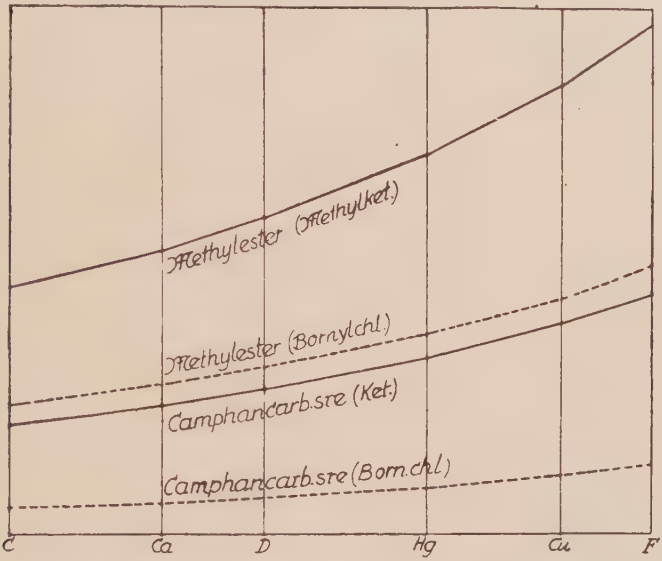
Die bekannte (aus Bornylchlorid dargestellte) Säure und ihr Methylester haben ein kleineres $\lambda_\alpha$ und ein grosses $\lambda_0^2$.

Ihre Kurven der Rotationsdispersion sind also mehr nach links, nach der roten Seite des Spektrums hin verschoben und flach. Die aus dem Methylketon dargestellten Verbindungen dagegen haben eine mehr nach rechts verschobene steilere Kurve der Rotationsdispersion, wie die Figur deutlich erkennen lässt.

Zur Deutung dieser eigentümlichen Erscheinung muss bemerkt werden, dass hier natürlich die Möglichkeit der Bildung neuer isomerer Körper vorliegt. Vor kurzem hat *Osman Achmatowicz*[1]) ein neues Bornylchlorid aufgefunden, dessen Einheitlichkeit und Neuheit allerdings noch nicht ganz feststeht. Der Vorgang ist um so seltsamer, als es sich in

[1]) C. **1928**, II, 443.

unserem Falle nicht um eine direkte Veränderung am asymmetrischen Kohlenstoffatom selbst handelt, wie z. B. bei der *Walden*'schen Umkehrung, sondern bloss um den Ersatz der $CH_3$- durch die OH-Gruppe, der aber in einiger Entfernung stattfindet. Es ändert nichts an der Sache, wollte man annehmen, eine konfigurative Änderung finde schon bei der Bildung des Ketones aus der Säure statt. Wir möchten uns die Entscheidung über die Konfiguration unserer neuen Säure vorbehalten, bis wir mit mehr Material Versuche über die Umlagerung der einen Form in die andere ausführen können.




Sämtliche hier polarimetrisch untersuchten Körper zeigen entweder ganz normale Rotationsdispersion oder eine kleine Anomalie, welche an der Grenze zwischen anomaler und normaler Rotationsdispersion steht. Das geht hervor aus der Zusammenstellung der $\lambda_0^2$, berechnet nach *Drude-Akermann* und nach der Endgliederformel von *K. Schaefer*[1]). Ferner zeigen alle Verbindungen normales Verhalten, wenn man ihre reziproken spezifischen Drehungen als Funktion von $\lambda^2$ aufträgt.

## Experimenteller Teil.

### *Camphan-carbonsaure.*

Formel I.

*Houben* und *Doescher*[2]) gaben eine Vorschrift zur Darstellung von Camphan-carbonsäure aus Pinen-hydrochlorid (= Bornylchlorid), nach welcher eine Ausbeute von 40% der Theorie erreicht werden sollte, während es uns nicht gelang, die Ausbeute über 25% zu steigern. Es war jedoch möglich, die Methode allmählich so zu verbessern, dass wir die Ausbeute von *Houben* verdoppeln konnten. Der Versuch wird in

[1]) Helv. **11**, 472 (1928). [2]) B. **38**, 3796 (1905).

einem Dreihalskolben ausgeführt, der zunächst peinlichst getrocknet wurde und der mit Rührwerk, Kugelkühler und Tropftrichter versehen war. Als Verschluss dürfen nur neue ungebrauchte Korkstopfen, mit heissem Paraffin abgedichtet, zur Verwendung kommen. Benützt man Gummistopfen, so kommt die *Grignard*-Reaktion unmittelbar nach deren Einsetzen zum Stillstand. In den Kolben kommen 20 g mit Äther gewaschenes und sorgfältig getrocknetes Magnesium, welches zuerst durch Zutropfen einer 20-proz. Ätherlösung von Äthylbromid, und zwar 2—4% des Gewichtes an angewandtem Bornylchlorid, aktiviert wurde. Nun lässt man, bevor diese Reaktion zu Ende gegangen ist, die Lösung von 100 g Pinen-hydrochlorid, gelöst in 60 cm³ obsolutem Äther, hinzutropfen und reguliert den Zufluss so, dass der Äther von selbst im gelinden Sieden bleibt, während beständig gerührt wird. Das Rühren wird noch 24 Stunden fortgesetzt und die Wärmezufuhr so reguliert, dass der Äther noch einige Stunden nach dem Abflauen der spontan verlaufenden Reaktion im schwachen Sieden bleibt. Nach 24 Stunden ist der Kolbeninhalt dunkelgrau und dickflüssig geworden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 100 cm³ absolutem Äther und leitet während 3—4 Stunden unter Kühlung mit Eis und Rühren einen nicht zu starken Strom gut getrockneten Kohlendioxyds ein. Zum Schlusse lässt man wiederum und unter Kühlung durch den Tropftrichter Eiswasser hinzutropfen und fügt schliesslich verdünnte Salz- oder Schwefelsäure hinzu, bis das vorhandene Magnesium vollständig verschwunden ist. Dann wird die Ätherschicht abgehoben und längere Zeit mit konzentrierter Sodalösung geschüttelt. Die wässrige alkalische Lösung wird nach der Trennung vom ätherischen Teil durch Hindurchsaugen von Luft vom Äther befreit, worauf beim Zusatz von Salzsäure die Camphan-carbonsäure in weissen Flocken ausgeschieden wird, die sich beim Schütteln zu Klumpen zusammenballen. Die Säure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute an roher Säure, welche zur weiteren Verarbeitung in den meisten Fällen genügend rein ist, beträgt 70—80% der Theorie. Versuche, bei welchen die *Grignard*-Reaktion in Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, ergaben eine noch etwas höhere Ausbeute[1]). Die Säure siedet unter 13 mm Druck bei 156° und zeigt den Smp. 73°.

*Polarisation:*

$p = 10\%$ (Benzol); Rohr = 1 dm; $t = 20°$; $d_4^{20} = 0{,}8907$.

| Å. E. Linie | 6563 C | 6162 Ca | 5893 D | 5460,7 Hg | 5105,6 Cu | 4861 [2]) F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | −0,21 | −0,25 | −0,29 | −0,38 | −0,46 | −0,57 |
| $[\alpha]$ | −2,36 | −2,81 | −3,26 | −4,27 | −5,17 | −6,40 |

[1]) Vergl. *Meisenheimer* und *Schlichenmaier*, B. **61**, 2029 (1928).

[2]) Der Einfachheit halber wird in den nachfolgenden Polarisationstabellen auf die Wiederholung der Wellenlängen in Å. E. verzichtet und nur die diesen Werten entsprechenden Linien angeführt.

*Camphan-2-carbinol.*

Formel II

In einem 2-Literkolben, der mit langem Kugelkühler, Tropftrichter und Rührvorrichtung versehen ist, bringt man 22 g in Scheiben zerschnittenes Natriummetall und lässt dann ziemlich rasch unter starkem Rühren eine Lösung von 25 g Camphan-carbonsäure-äthylester in 110 g absolutem Alkohol hinzufliessen[1]).

Ist die erste heftige Reaktion beendigt, so fügt man noch 50 $cm^3$ Alkohol hinzu. Wenn alles Metall verschwunden ist, lässt man unter Kühlung vorsichtig Wasser hinzufliessen und destilliert schliesslich mit Wasserdampf. Der zuerst übergehende Alkohol wird gesondert aufgefangen; das Überdestillieren des Carbinols erfordert ungefähr eine Stunde. Das Destillat, in welchem sich das Carbinol in wachsartigen gelben Klümpchen abgeschieden hat, wird mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Sdp. unter 19 mm Druck bei 135°. Wachsartige durchscheinende Masse von angenehmem Geruch. Bildet aus Benzol umkrystallisiert, farblose, dicke Nadeln vom Smp. 87—88°.

0,2458 g Subst. gaben 0,7061 g $CO_2$ und 0,2616 g $H_2O$

$C_{11}H_{20}O$ Ber. C 78,50 H 11,99%

Gef. „ 78,35 „ 11,91%

Die Ausbeute an reinem Carbinol betrug bei 3 Versuchen 3—3,5 g entsprechend 12—15% der Theorie. Aus dem nach dem Destillieren mit Wasserdampf hinterbliebenen alkalischen Rückstand konnten durch Ausfällen mit konz. Salzsäure 18—19 g Camphan-carbonsäure gewonnen werden. Es wurde versucht, das Verfahren durch Veränderung der Versuchsbedingungen zu verbessern, was jedoch nicht gelang.

*Polarisation:*

$p = 10\%$ (Benzol); Rohr = 1 dm; $t = 20°$; $d_4^{20} = 0{,}8866$.

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | − 1,94 | − 2,22 | − 2,46 | − 2,91 | − 3,41 | 3,81 |
| $[\alpha]$ | − 21,88 | − 25,04 | − 27,75 | − 32,82 | − 38,46 | − 42,97 |

p-Nitrobenzoylester: 2,6 g Camphan-carbinol, 2 g Pyridin und 3 g p-Nitrobenzoyl-chlorid wurden auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt und schliesslich während 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsmasse ergab in quantitativer Ausbeute den p-Nitrobenzoylester, der nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in schönen, blassgelben Blättchen vom Smp. 123° erhalten wurde. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,2508 g Subst. gaben 9,80 $cm^3$ $N_2$ (11,5°, 734 mm)

$C_{18}H_{23}O_4N$ Ber. N 4,42 Gef. N 4,47%

[1]) Dargestellt durch 12-stündiges Kochen von 30 g Camphan-carbonsäure mit 150 g absolutem Alkohol und 5 g konz. Schwefelsäure. Nach üblicher Aufarbeitung Ausbeute 90% der Theorie. Sdp. 116—117° unter 12,5 mm.

Amid der Camphan-carbonsäure: Dieses Amid wurde schon von *Houben* und *Doescher*[1]) dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in eine Chloroformlösung von Camphan-carbonsäure-anhydrid. Wir haben ihre Ausbeute, die nur 35% betrug, verbessert, als wir eine absolut-ätherische Lösung des Säurechlorides[2]) unter Eiskühlung mit Ammoniak sättigten, die Ausbeute war fast quantitativ. Wir fanden den Smp. 98°, während *Houben* und *Doescher* für ihr Präparat den Smp. 138° erhalten haben.

0,2815 g Subst. gaben 19,70 cm³ $N_2$ (14°, 732 mm)
$C_{11}H_{19}ON$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,88%

Das Amid wurde von uns hauptsächlich deswegen dargestellt, weil wir hofften, dass daraus bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol das Camphan-carbinol in besserer Ausbeute könnte erhalten werden. Die Reaktion wurde in demselben Apparate wie oben beschrieben ausgeführt, auf 18 g Amid, gelöst in 60 g absolutem Alkohol, kamen 30 g Natrium zur Verwendung. Nach Beendigung der sehr starken Reaktion, die unter Abspaltung von Ammoniak vor sich ging, mussten noch 170 cm³ Alkohol allmählich hinzugefügt werden, bis alles in Lösung gegangen war. Die weitere Aufarbeitung durch Destillation mit Wasserdampf wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Es zeigte sich aber, dass überhaupt gar kein Camphan-carbinol entstanden war, dafür konnten noch 12 g unverändertes Amid zurückgewonnen werden.

*α-Brom-camphan-carbonsäure.*

Die Versuche, die α-Bromsäure durch Einwirkung von Brom auf das Säurechlorid darzustellen, verliefen resultatlos.

*Camphan-2-methyl-keton.*

Formel III.

Zu 8 g Zinkmethyl liess man eine Lösung von 37 g Camphan-carbonsäure-chlorid in der gleichen Gewichtsmenge Benzol langsam hinzutropfen. Kräftiges Schütteln begünstigt den Verlauf der Reaktion, die anfangs eine sehr heftige ist, so dass mit Eis-Kochsalz gekühlt werden muss. War alles Säurechlorid hinzugetropft, liess man noch 2 Stunden stehen, zersetzte dann durch Einwerfen von Eisstücken und destillierte mit Wasserdampf, nachdem man vorher schwach alkalisch gemacht hatte. Nach dem Ausziehen des Destillates mit Äther, Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat usw. siedet das neue Keton unter 13 mm Druck von 106—108° über. Ausbeute: 27 g[3]) farbloses, campherähnlich riechendes Öl.

Nach der Reinigung über das Semicarbazon lag der Sdp. unter 13 mm Druck genau bei 106°.

[1]) B. **43**, 3441 (1910).

[2]) Das Chlorid lässt sich leicht erhalten durch Einwirkung von 2 Mol Thionylchlorid auf 1 Mol Camphan-carbonsäure.

[3]) Wir kamen am Schluss sogar bis zu 92% der Theorie.

Wurde die Synthese in ätherischer Lösung statt in Benzol durchgeführt, so wurde die Ausbeute an Keton bedeutend geringer, dafür aber entstand ein hochmolekularer Körper von hellgelber Farbe, der sich aus Alkohol umkrystallisieren liess. Dieselbe Erscheinung ist auch schon von *Kopp*[1]) und kürzlich von *K. Schaefer*[2]) bei der Darstellung des entsprechenden Ketons aus Pulegen- und Dihydro-pulegensäure beobachtet worden.

0,2320 g Subst. gaben 0,6794 g $CO_2$ und 0,2289 g $H_2O$
$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,94 H 11,19%
Gef. „ 79,85 „ 11,04%

*Polarisation:*
In Substanz; 0,5-dm-Rohr; $t = 20°$; $d_4^{20} = 0{,}96186$.

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | −19,39 | −22,90 | −26,09 | −32,57 | −40,14 | −47,29 |
| $[\alpha]$ | −40,32 | −47,62 | −54,25 | −67,72 | −83,46 | −98,33 |

Semicarbazon: Wird das Keton in üblicher Weise mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholisch-wässriger Lösung behandelt, so erstarrt die Lösung bald zu einer weissen Masse. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Semicarbazon weisse Nadeln vom Smp. 216°. Ausbeute quantitativ. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,1185 g Subst. gaben 17,70 $cm^3$ $N_2$ (10°, 751 mm)
$C_{13}H_{23}ON_3$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,59%

Oxim: Verwendet man zur Darstellung des Oximes Hydroxylamin-chlorhydrat und die berechnete Menge Kaliumhydroxyd in wässrig-alkoholischer Lösung, so erhält man den Körper nach 24-stündigem Stehen in der Kälte in weissen Nadeln von anhaftendem, intensivem Geruch. Smp. 69°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Stellt man das Oxim unter Verwendung von Pyridin statt Kalilauge dar, so fällt es zunächst ölig aus. Es siedet unter 10 mm Druck zwischen 147–148° und erstarrt nach dem Destillieren.

0,2272 g Subst. gaben 14,50 $cm^3$ $N_2$ (10°, 734 mm)
$C_{12}H_{21}ON$ Ber. N 7,18 Gef. N 7,24%

Ein Phenylhydrazon liess sich nicht darstellen, ferner reagiert das Keton auch nicht mit Bisulfit.

*Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Keton*[3]).

Es wurde beabsichtigt aus dem Keton ein Dichlorid darzustellen, um durch Abspaltung von Chlorwasserstoff zu einem Acetylenderivat zu gelangen. Leider kamen wir nicht zum Ziel. Wir haben eine ganze Reihe von Versuchen durchgeführt, ohne dass es jedoch gelang, irgendwie einheitliche, analysierbare Chlorderivate darzustellen, und bei den Versuchen, Halogenwasserstoff abzuspalten, liess sich niemals die Bildung eines Acetylenderivates feststellen.

---

[1]) *E. Kopp*, A. **440**, 231 (1924).
[2]) *K. Schaefer*, Diss. Basel, 1927.
[3]) Über die Einzelheiten dieser Versuche vgl. Diss. *H. Hirschmann:* Über Abkömmlinge der 2-Camphan-carbonsäure, Basel, 1928.

*Benzyliden-2-acetyl-camphan.*

Formel VI.

Um die Kondensation des Methylketones mit Benzaldehyd durchzuführen, verwendeten wir anfangs Alkalilaugen, aber ohne Erfolg, zum Ziel kamen wir erst bei der Anwendung von Chlorwasserstoff. In eine Mischung molekularer Mengen Keton und Benzaldehyd leiteten wir während einer Stunde unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas ein. Die Aufarbeitung lieferte nach der Destillation unter vermindertem Druck einen gelbgefärbten, dickflüssigen Körper, der erst nach mehrwöchentlichem Stehen zu einer festen, krystallinen Masse erstarrte. Es liess sich kein Lösungsmittel finden, aus dem der Körper umkrystallisiert werden konnte, er wurde deshalb durch mehrmalige Destillation, zum Schluss im Hochvakuum des verlöschenden Kathodenlichtes, wobei er zwischen 120 und 121° überging, gereinigt. Hellgelbe, dicke Krystallnadeln vom Smp. 46°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1696 g Subst. gaben 0,5274 g $CO_2$ und 0,1362 g $H_2O$

$C_{19}H_{24}O$ Ber. C 85,01 H 9,02%

Gef. „ 84,81 „ 8,98%

*Polarisation:*

$p = 10\%$ (Benzol); Rohr = 1 dm; $t = 20°$; $d_4^{20} = 0{,}89345$

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | + 1,77 | + 2,06 | + 2,31 | + 2,81 | + 3,37 | + 3,80 |
| $[\alpha]$ | +19,81 | +23,60 | +25,85 | +31,45 | +37,72 | +42,53 |

*Katalytische Hydrierung des Benzalderivates. Benzyl-2-acetyl-camphan.*

Formel VII.

7,5 g der Benzalverbindung, gelöst in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol und 40 cm³ Wasser, wurden nach Zufügen von 15 g Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt, die entsprechende Menge Wasserstoff von 680 cm³ wurde in 40 Minuten aufgenommen. Längeres, während der folgenden 40 Minuten fortgesetztes Schütteln führte zu keiner weiteren Aufnahme von Wasserstoff. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Das neue Derivat destillierte unter 13 mm Druck zwischen 198—201° über. Schwach hellgelbes Öl, das nach zweimaliger Destillation zwischen 200—201° überging und zu einer wachsartigen Masse erstarrte, die den Smp. 36° zeigte und in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich ist. Ausbeute: fast quantitativ. Camphanähnlicher Geruch.

5,137 mg Subst. gaben 15,874 mg $CO_2$ und 4,407 mg $H_2O$

$C_{19}H_{26}O$ Ber. C 84,39 H 9,69%

Gef. „ 84,28 „ 9,60%

*Polarisation:*

$p = 10\%$ (Benzol); Rohr = 1 dm; $t = 20^0$; $d_4^{20} = 0{,}8907$

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | − 1,52 | − 1,83 | − 2,14 | − 2,74 | − 3,47 | − 4,19 |
| $[\alpha]$ | − 17,07 | − 20,55 | − 24,04 | − 30,76 | − 38,96 | − 47,04 |

**o-Nitrobenzylidenderivat des Methylketons:** 1,8 g Keton, 1,5 g o-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 2 cm³ absolutem Alkohol, wurden mit einer Lösung von 0,02 g Natriummetall in 1,5 cm³ Alkohol vermischt; schwache Erwärmung, Abkühlen mit Wasser. Nach 24-stündigem Stehen im Eiskasten hatte sich ein gelber Krystallbrei abgeschieden, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Fein-krystallines, hellgelbes Pulver vom Smp. 77 -78°. Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2221 g Subst. gaben 9,15 cm³ $N_2$ (12,5°, 737 mm)

$C_{19}H_{20}O_3N$ Ber. N 4,78% Gef. N 4,71%

Um die sehr schlechte Ausbeute zu verbessern (14%), wurde die Kondensation von Keton und Aldehyd in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Zusatz von 4 Tropfen konzentrierter Natronlauge durchgeführt. Nach 3-tägigem Stehen im Eiskasten waren 0,26 g des Benzalderivates entstanden, die Ausbeute ist hier also dieselbe geblieben. Unter Verwendung von Chlorwasserstoffgas konnte keine Kondensation durchgeführt werden.

*Versuch über Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das Methylketon:* Als eine Lösung von 23,6 g Brombenzol und 3,6 g Magnesium in 30 cm³ Äther zu einer Lösung von 27 g Methylketon in 30 cm³ Äther gefügt wurde, konnte in der Kälte keine Reaktion beobachtet werden. Man liess über Nacht bei Raumtemperatur stehen und zersetzte in üblicher Weise mit eiskalter Salmiaklösung. Es sei gleich bemerkt, dass es nicht gelang, irgendeine einheitlich siedende Substanz zu erhalten. Neben viel unverändertem Keton wurden sehr unkonstant siedende Öle erhalten, welche dann mit Ameisensäure oder mit sirupöser Phosphorsäure gekocht wurden, um aus dem evtl. gebildeten Carbinol unter Wasserabspaltung zu einem Kohlenwasserstoff zu gelangen. Aber auch auf diese Weise konnte eine einigermassen einheitliche Substanz nicht gewonnen werden. Die *Grignard*-Synthese wurde nach allen Seiten variiert, aber ohne bessern Erfolg.

## *Äthylketon (2-Propionyl-camphan).*

Formel IV.

Zu 18,5 g frisch destilliertem Zinkäthyl, das mit 50 cm³ absolutem Benzol verdünnt war, liess man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz langsam 50 g Camphan-carbonsäure-chlorid, gelöst in 50 cm³ Benzol, zutropfen. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion liess man noch eine halbe Stunde stehen, zersetzte durch Hinzufügen von Eis und destillierte mit Wasserdampf, nachdem vorher etwas Alkali hinzugefügt worden war, um aus dem Säurechlorid entstandene Camphan-carbonsäure zu binden. Man erhielt ein wasserhelles Öl, welches unter 13 mm zwischen 128—130° überdestillierte in einer Ausbeute von 39 g. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton zeigte unter 13 mm Druck den Sdp. 128—129°.

Da aus der alkalischen Lösung noch einige Gramm Camphancarbonsäure zurückgewonnen werden konnten, so beträgt die Ausbeute über 80% der Theorie.

0,1935 g Subst. gaben 0,5708 g $CO_2$ und 0,2006 g $H_2O$
$C_{13}H_{22}O$ Ber. C 80,34 H 11,60%
Gef. „ 80,45 „ 11,42%

*Polarisation:*

In Substanz; Rohr = 0,5 dm; $t = 20^0$; $d_4^{20} = 0{,}9549$

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | −19,76 | −23,31 | −26,59 | −33,16 | −40,89 | −48,18 |
| $[\alpha]$ | −41,39 | −48,82 | −55,69 | −69,45 | −85,64 | −100,91 |

Semicarbazon: weisses Krystallpulver aus Alkohol (unterm Mikroskop feine Nädelchen) vom Smp. 186°. Mittelschwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,1891 g Subst. gaben 28,05 $cm^3$ $N_2$ (13,5°, 736 mm)
$C_{14}H_{25}ON_3$ Ber. N 16,73 Gef. N 16,81%

Das Oxim, das nur in einer Ausbeute von 50% erhalten werden konnte, bildet aus Alkohol weisse Nadeln von durchdringendem Geruch. Smp. 97—98°. Mittelschwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2148 g Subst. gaben 12,40 $cm^3$ $N_2$ (13°, 740 mm)
$C_{13}H_{23}ON$ Ber. N 6,70 Gef. N 6,76%

## *2-Benzoyl-camphan.*

Formel V.

Als 33 g Camphan-carbonsäure-chlorid und 15 g reines Benzol, gelöst in 100 g Schwefelkohlenstoff, mit 17 g frisch dargestelltem Aluminiumchlorid portionenweise im Verlaufe von 10 Minuten versetzt wurden, konnte eine schwache Reaktion beobachtet werden. Sodann wurde noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht und nach dem Erkalten verdünnte Schwefelsäure und Eis zugesetzt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wurde mit Soda gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren unter 14 mm Druck ging die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, 25 g, von 187—206° über als gelbes Öl. Nach mehrmaliger Rektifikation wurde der reine Körper als hellgelbes Öl vom Sdp. 178—180° unter 11 mm Druck gewonnen.

0,2681 g Subst. gaben 0,8289 g $CO_2$ und 0,2210 g $H_2O$
$C_{17}H_{22}O$ Ber. C 84,24 H 9,16%
Gef. „ 84,32 „ 9,22%

*Polarisation:*

In Substanz; Rohr = 0,5 dm; $t = 20^0$; $d_4^{20} = 1{,}0391$

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | + 5,11 | + 5,70 | + 6,30 | + 7,36 | + 8,47 | + 9,50 |
| $[\alpha]$ | + 9,84 | +10,97 | +12,13 | +14,17 | +16,68 | +18,28 |

Die Darstellung eines Oximes oder Semicarbazones dieses Ketons gelang nicht.

*Hydrazide der Camphan-carbonsäure.*

Die Versuche, das primäre Hydrazid der Säure durch Erhitzen des Camphan-carbonsäure-äthylesters mit Hydrazinhydrat darzustellen, die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, erwiesen sich als erfolglos. Dagegen konnten wir durch Zutropfenlassen einer ätherischen Lösung von 7 g des Säurechlorides zu 2 g Hydrazinhydrat unter sehr lebhafter Reaktion bei äusserer Kühlung einen festen, weissen Körper erhalten; in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, ausgenommen in kochendem Chloroform und Pyridin, aus letzteren schieden sich schöne weisse, seidenglänzende Nädelchen vom Smp. 300° aus. Wie die Analyse zeigte, ist hier das sekundäre Hydrazid entstanden. Formel VIII.

0,1432 g Subst. gaben 9,80 cm³ $N_2$ (12°, 733 mm)

$C_{22}H_{36}O_2N_2$ Ber. N 7,78 Gef. N 7,79%

*Benzoyl-camphanyl-methan (1,3-Diketon).*

Formel IX.

Zur Darstellung des gesuchten 1,3-Diketones aus dem Methylketon und Benzoesäure-äthylester benutzten wir in allen Fällen Natriumamid. Mehrfach variierte Versuche ergaben stets ungefähr dieselbe Ausbeute.

4,3 g (theoretisch 3,9 g) feingepulvertes Natriumamid, suspendiert in 25 cm³ absolutem Äther, wurden in einem Dreihalskolben, der mit Rührwerk versehen war, unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Mischung von 18 g Methylketon und 15 g Benzoesäure-äthylester in 20 cm³ Äther versetzt. Das Reaktionsgemisch, das sich bald gelb färbte, wurde noch mehrere Stunden gerührt und bis zum folgenden Tage stehen gelassen. Als der breiige Kolbeninhalt mit Eisstücken versetzt wurde, machte sich eine intensive Ammoniakentwicklung bemerkbar und man erhielt eine gelbe wässrige und eine rotbraune ätherische Schicht, die beide getrennt untersucht wurden. In der wässrig-alkalischen Lösung waren nur Spuren des Diketons enthalten, aus dem ätherischen Teil aber konnte (nach dem Durchschütteln mit Natriumcarbonatlösung und Trocknen mit geglühtem Magnesiumsulfat) beim Destillieren unter

11 mm Druck zunächst bis 120° ein Vorlauf erhalten werden, der aus einer Mischung von unverändertem Methylketon und Benzoesäure-ester bestand, der Kolbenrückstand erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper blassgelbe quadratische Blättchen vom Smp. 61°. Schwach fruchtartiger Geruch, leicht löslich in Alkohol, Äther und in Benzol.

0,2338 g Subst. gaben 0,6876 g $CO_2$ und 0,1794 g $H_2O$

$C_{19}H_{24}O_2$ Ber. C 80,23 H 8,51%

Gef. „ 80,21 „ 8,59%

Die alkoholische Lösung des Diketons gibt mit Ferrichlorid eine schön karminrote Färbung.

Man kann von dem Diketon ein Natriumsalz darstellen, wenn man seine Lösung in Äther mit mässig verdünnter Natronlauge schüttelt. Weisse, seidenglänzende Nädelchen.

Es gelang nicht ein Semicarbazon oder ein Oxim (Isoxazol) darzustellen.

*Versuch zur Darstellung eines Acetylen-carbinols aus dem Methylketon.*

Es gelang uns leider nicht, ein Acetylen-carbinol durch Anlagerung von Acetylen an das Keton darzustellen. Die vielen vergeblichen Versuche, die wir unter Verwendung von Natriumamid in ätherischer oder benzolischer Lösung ausführten (über die Einzelheiten vergleiche man die Dissertation des einen von uns), gaben schliesslich kleine Mengen eines Körpers, der ungefähr zwischen 126 –132° unter 11 mm destillierte und der mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung einen hellgelben Niederschlag lieferte. Die Ausbeute an dieser Fraktion war aber stets so gering, dass es nicht einmal möglich war, eine analysenreine Substanz zu erhalten.

*Oxydation des Methylketons zu einer isomeren Camphan-carbonsäure mit Natriumhypobromit.*

Eine frisch dargestellte Lösung von Natriumhypobromit aus 400 cm³ Eiswasser, 35 g Natriumhydroxydlösung von 35% und 7,5 cm³ Brom, wurde mit 9 g Methylketon während 18 Stunden im Dunkeln geschüttelt. Von dem in reichlicher Menge entstandenen Bromoform wurde abfiltriert und nach Zusatz von etwas Bisulfitlösung das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefällte und ausgewaschene Säure zeigt nach dem mehrfachen Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 83—84°, während die aus dem Pinen-chlorhydrat gewonnene Säure den Smp. 72—73° besitzt. Allerdings enthält die neue Säure immer noch Spuren von Halogen. Sie wurde deshalb in Alkohol gelöst und mit 10 cm³ Eisessig und 5 g Zinkstaub eine Stunde lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete dann die Säure feine, weisse Nädelchen, welche immer noch etwas Halogen, allerdings nur in Spuren, enthalten. Eine Bestimmung nach *Carius* ergab aus 0,3037 g Substanz 0,006 g Silberbromid entspr. 0,084% Br.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat diese Säure eine spezifische Drehung, welche für die D-Linie 4 mal grösser ist als die der aus Pinen-chlorhydrat stammenden Säure.

4,307 mg Subst. gaben 11,427 mg $CO_2$ und 3,778 mg $H_2O$
$C_{11}H_{18}O_2$ Ber. C 72,47 H 9,96%
Gef. „ 72,36 „ 9,82%

*Polarisation:*

$p = 10\%$ (Benzol); Rohr = 1 dm; $t = 20^0$; $d_4^{20} = 0{,}8931$

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | −0,87 | − 1,03 | − 1,16 | − 1,40 | − 1,68 | − 1,91 |
| $[\alpha]$ | −9,76 | −11,53 | −12,99 | −15,71 | −18,81 | −21,39 |

Um die beiden Säuren näher zu charakterisieren, wurden sie in die p-Toluidinderivate verwandelt, die sich aber als vollständig identisch erwiesen.

5 g des Chlorides der Camphan-carbonsäure aus Pinen-chlorhydrat gelöst in 20 g absolutem Äther, liess man zu einer Lösung von 5 g p-Toluidin in derselben Menge Äther hinzutropfen, die Reaktion ist sehr lebhaft, so dass mit Eis gekühlt wurde. Das Ganze erstarrt zu einer festen Masse. Es wurde nun so lange mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis der Niederschlag vollständig in Lösung gegangen war, die Ätherschicht wusch man mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser durch. Der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und lieferte seidenglänzende, weisse Nädelchen vom Smp. 185—185,5° in quantitativer Ausbeute.

0,2502 g Subst. gaben 11,35 cm³ $N_2$ (12°, 741 mm)
$C_{18}H_{25}ON$ Ber. N 5,17 Gef. N 5,22%

Das p-Toluidinderivat der neuen Säure wurde genau auf dieselbe Weise dargestellt und ergab genau denselben Körper vom Smp. 185°.

Methylester: 12 g Camphan-carbonsäure (aus Bornylchlorid), gelöst in 60 cm³ absolutem Methylalkohol, kochte man während 12 Stunden mit 2 cm³ Schwefelsäure. Nach dem Abdestillieren der Hälfte des Alkohols wurde der Ester in üblicher Weise rein dargestellt. Farbloses, nach Geraniol riechendes Öl vom Sdp. 104—105° unter 11 mm Druck.

0,2420 g Subst. gaben 0,6518 g $CO_2$ und 0,2221 g $H_2O$
$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,41 H 10,28%
Gef. „ 73,45 „ 10,20%

*Polarisation:*

In Substanz; 0,5 dm-Rohr; $t = 20^0$; $d_4^{20} = 1{,}0020$

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | − 5,66 | − 6,55 | − 7,32 | − 8,84 | −10,49 | −11,95 |
| $[\alpha]$ | −11,30 | −13,07 | −14,61 | −17,64 | −20,94 | −23,85 |

Der Methylester der neuen Camphan-carbonsäure, entstanden durch Oxydation des Ketones mit Natriumhypobromit, wurde folgendermassen dargestellt:

9 g der Säure wurden mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und auf Zusatz von Silbernitratlösung in das Silbersalz verwandelt. Das trockene Silbersalz wurde mit Methyljodid und etwas Methylalkohol während 8 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erwärmt. Der Rohrinhalt wurde vom Silberjodid abfiltriert und dieses mehrfach mit heissem Methylalkohol ausgewaschen, dann versetzte man mit Wasser, schüttelte mit Äther aus und wusch die Lösung mit etwas Soda. Der Methylester destillierte unter 10 mm Druck bei 102°. Im Geruch zeigten die beiden Ester keinen Unterschied.

*Polarisation:*

In Substanz; 0,2 dm-Rohr; $t = 20°$; $d_4^{20} = 1{,}0017$

| Linie | C | Ca | D | Hg | Cu | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | − 4,36 | − 5,03 | − 5,61 | − 6,75 | − 8,01 | − 9,09 |
| $[\alpha]$ | −21,76 | −25,11 | −28,00 | −33,69 | −39,98 | −45,38 |

Der Ester der neuen Säure dreht also für die D-Linie doppelt so stark als der Ester der gewöhnlichen Camphan-carbonsäure. Als dieser neue Ester mit methylalkoholischem Kali verseift wurde, entstand die höher schmelzende Säure vom Smp. 83—84°, so dass bei der Veresterung keine Umlagerung eingetreten ist.

*Einwirkung von Bornyl-Magnesiumchlorid auf Benzaldehyd.*

In derselben Weise, wie es zur Gewinnung der Camphan-carbonsäure dargestellt wurde, haben wir aus Bornylchlorid und Magnesiumspänen das *Grignard*-Salz gewonnen. Mit Benzaldehyd, der in ätherischer Lösung zur Verwendung kam, war die Reaktion so heftig, dass gekühlt werden musste. Nach 1-stündigem Rühren wurde in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet und der evtl. unveränderte Benzaldehyd durch Schütteln der Ätherlösung mit Bisulfitlösung entfernt.

Die Destillation des Reaktionsproduktes unter 14 mm Druck gab folgendes Bild:
Fraktion I, 70—80°: weisser, fester, camphenartiger Körper;
Fraktion II, 100—105°: hellgelbes Öl, schwach nach Benzaldehyd riechend;
Fraktion III, die in einer Ausbeute von 12 g aus 25 g Benzaldehyd erhalten wurde, von 170—175°.

Wir vermuteten in der letzten Fraktion das gesuchte Carbinol, Formel X, und versuchten deshalb durch Benzoylierung in Pyridin ein Benzoylderivat darzustellen. Die Destillation des neu entstandenen Körpers unter 20 mm Druck lieferte zuerst eine sehr kleine Menge Benzoesäure, während dann von 205—210° ein hellgelbes Öl überging, das krystallinisch erstarrte. Wir haben allen Grund, darin einen Benzoylester anzunehmen.

Diese Versuche sollen wieder aufgenommen und fortgesetzt werden.

*Zusammenstellung der optischen Konstanten.*

| Formel und Bezeichnung | Lsgs-mittel | $\alpha_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{20}$ | $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ | $\lambda_\alpha$ | $\lambda_0^2$ n. *Drude-Akermann* | $\lambda_0^2$ n. d. End-glieder-Formel [2] | P. R. D. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{17} \cdot Cl$ Bornylchlorid | Bzl | −2,59 | 29,19 [1] | 1,946 | 675,4 | 0,0285 | 0,0309 | 113,6 |
| $C_{10}H_{17} \cdot COOH$ I Camphan-carbonsäure | „ | −0,29 | 3,26 | 2,714 | 550,4 | 0,1238 | 0,1228 | 193,6 |
| $C_{10}H_{17} \cdot COOH$ II Camphan-carbonsäure | „ | −1,16 | 12,99 | 2,190 | 613,7 | 0,0715 | 0,0728 | 164,1 |
| $C_{10}H_{17} \cdot COO \cdot CH_3$ I Methylester | — | −7,32 | 14,61 | 2,111 | 627,4 | 0,0619 | 0,0614 | 156,1 |
| $C_{10}H_{17} \cdot COO \cdot CH_3$ II Methylester | — | −5,61 | 28,00 | 2,085 | 639,6 | 0,0353 | 0,0572 | 120,2 |
| $C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot CH_3$ Methylketon | — | −26,09 | 54,25 | 2,450 | 575,2 | 0,1006 | 0,1012 | 182,5 |
| $C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot C_2H_5$ Äthylketon | — | −26,59 | 55,69 | 2,438 | 573,5 | 0,1015 | 0,1016 | 182,7 |
| $C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot C_6H_5$ Phenylketon | — | +6,30 | 12,13 | 1,859 | 703,4 | 0,0112 | 0,0107 | 75,1 |
| $C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ Benzalderivat | Bzl | +2,31 | 25,85 | 2,147 | 619,9 | 0,0704 | 0,0683 | 164,5 |
| $C_{10}H_{17} \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_5$ Benzylderivat | „ | −2,14 | 24,04 | 2,757 | 548,5 | 0,1261 | 0,1256 | 194,8 |
| $C_{10}H_{17} \cdot CH_2OH$ Camphan-carbinol | „ | −2,46 | 27,75 | 1,964 | 695,1 | 0,0354 | 0,0346 | 207,1 |

Mit $C_{10}H_{17} \cdot COOH$ I wurde die aus Bornylchlorid, mit $C_{10}H_{17} \cdot COOH$ II die aus Methylketon durch Oxydation gewonnene Camphan-carbonsäure bezeichnet. Derselbe Index gilt auch für die entsprechenden Methylester.

[1]) Maximale Drehung = $[\alpha]$ −30,68 (*Semmler*, Die ätherischen Öle III., 105).
[2]) Helv. **11**, 472 (1928).

## Curriculum vitae.

Am 9. Dezember 1898 wurde ich, Heinrich Hirschmann von Berlin, in Basel geboren als Sohn des Handwerkermeisters Otto Hirschmann und dessen am 1. April 1914 verstorbenen Gattin Augusta geborene Heini.

Meine Schulbildung erhielt ich an der hiesigen Primarschule, an der unteren und oberen Realschule. Letztere verliess ich bereits nach 2½jährigem Besuche, um in den deutschen Kriegsdienst einzutreten. Nach einjähriger Tätigkeit auf dem Militärbüro des hiesigen Deutschen Konsulates (Februar 1916 bis Februar 1917) trat ich in den eigentlichen Heeresdienst ein und kehrte im November 1919 wieder nach Basel zurück.

Nach Absolvierung der V. Klasse der hiesigen oberen Realschule im Sommer 1920 erwarb ich mir im darauffolgenden Herbst das Maturitätszeugnis.

Seit dem Wintersemester 1920 studierte ich an der hiesigen Universität Chemie als Hauptfach. Seit Sommer 1921 bin ich nebenbei noch in der Basler Firma G. Roth, Confiseriefabrik und Pharm. Präparate tätig, da ich infolge ungünstiger Familienverhältnisse gezwungen war, sowohl für den Lebens- als auch den Studienunterhalt selbst aufzukommen.

Im Herbst 1923 bestand ich das erste Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie und im Januar 1925 das zweite Vorexamen in organischer Chemie. Im April 1925 begann ich unter Leitung von Herrn Professor H. Rupe die vorliegende Arbeit, die im Januar 1928 ihren Abschluss fand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, Fr. Fichter, A. Hagenbach, W. Matthies, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, G. Senn und L. Zehnder.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus. Insbesondere aber danke ich meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Rupe und Herrn Professor Fichter für das mir entgegengebrachte Wohlwollen, sowie die mannigfachen Ratschläge, die sie mir während meiner Studienzeit zuteil werden liessen.